

Die im Vorhergehenden beschriebenen Versuche geben ein Bild von der Einwirkung des Chlors auf Phenylsenföf.

Lässt man beide Körper in der Kälte auf einander wirken, so bemächtigt sich das Chlor des Schwefels, indem ein Körper entsteht, den man als Phenylsenföf bezüglich Phenylcyanat auffassen kann, in welchem an die Stelle von 1 At. Schwefel bez. 1 At. Sauerstoff 2 At. Chlor getreten sind, ein Körper dessen eminente Reactionsfähigkeit sich schon beim Anblick seiner Formel erklärt.

Dabei bleibt aber die Einwirkung nicht stehen, denn das Auftreten von Chlorwasserstoff sowie die Untersuchung des zuletzt beschriebenen Körpers zeigen, dass sich die Einwirkung des Chlors auch auf den Phenylkern erstrecken kann, und möchte es nicht unwahrscheinlich sein, dass unter günstigen Bedingungen, z. B. durch Einwirkung von Chlor auf Isocyanphenylchlorid in der Wärme schliesslich ein ganz wasserstoffreies Product darzustellen sein möchte.

Wir sind mit dahin zielenden Versuchen beschäftigt, ebenso wie wir das Verhalten des Broms und Jods gegen Phenylsenföf zu untersuchen beabsichtigen.

Wir behalten uns im Allgemeinen die weitere Untersuchung des Isocyanphenylchlorids vor.

### 357. A. Brückner: Ueber einige Nitroderivate des Sulfo-carbanilids.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXII.)

Die Darstellung des von mir bereits früher<sup>1)</sup> beschriebenen Dinitrosulfo-carbanilids kann sehr beschleunigt werden, wenn man nach der Methode von Merz und Weith, ein Mol. Kaliumhydroxyd auf ein Mol. Nitranilin in der alkoholischen Lösung von Nitranilin (aus Dinitrobenzol) und Schwefelkohlenstoff hinzusetzt. Es ist dabei nur darauf zu achten, dass der Schwefelkohlenstoff stets im Ueberschuss vorhanden sei, da sonst das Alkali eine zersetzende Wirkung auszuüben scheint. Nach beendeter Reaction wird der überschüssige Schwefelkohlenstoff verdampft und die alkoholische Lösung in salzsäurehaltiges Wasser gegossen, wobei sich der Körper, gemengt mit Schwefel, als gelbes Pulver abscheidet. Nach einigen Krystallisationen aus Alkohol erhält man ihn rein.

Mit Salzsäure digerirt, spaltet er sich leicht in Nitranilin und in einen braunen, harzartigen Körper, der das schon lange gesuchte Ni-

<sup>1)</sup> Diese Ber. VI, 1103.

trophylenfenöl sein muss. Es ist mir indessen bis jetzt nicht gelungen, aus diesem Harze einen reinen Körper zu erhalten, doch denke ich diese Versuche fortzusetzen. Ich versuchte sodann, zu einem zweifach nitrirten Carbanilid durch Entschwefeln des Körpers mit Bleioxyd zu gelangen; der Versuch gab zwar das erwartete Resultat, doch auch hier gelang es mir nicht, einen vollständig reinen Körper zu erhalten. Das Dinitrocarbanilid  $\text{CO} \begin{matrix} \text{NHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2 \\ \text{NHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2 \end{matrix}$  wie es bis jetzt erhalten wurde, bildet kleine gelbe Nadeln von über  $100^\circ$  liegendem Schmelzpunkte. Das Mittel aus verschiedenen Analysen ergab 50.98 pCt. Kohlenstoff und 3.92 pCt. Wasserstoff, während die die Theorie 51.65 pCt. C. und 3.31 pCt. H. verlangt.

Auch die Entschwefelung in Gegenwart von Ammoniak, welche ein zweifach nitriertes Diphenyl-Guanidin liefern musste, wurde vorgenommen. Die alkoholische Lösung vom Schwefelmetall abfiltrirt, hinterliess beim Eindampfen einen gelben Harzkuchen, aus dem mit verdünnter Salzsäure die Base ausgezogen werden konnte. Aus Alkohol einige Male umkrystallisirt, bildet sie kleine gelbe, glänzende Blättchen, die bei  $190^\circ$  schmelzen. Der Körper ist, wie alle diese Verbindungen kaum löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Die Formel  $\begin{matrix} \text{NHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2 \\ \text{CNH} \\ \text{NHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2 \end{matrix}$  verlangt folgende Werthe:

|                 | Theorie |         | Versuch. |
|-----------------|---------|---------|----------|
| $\text{C}_{13}$ | 156     | 51.82   | 51.50    |
| $\text{H}_{11}$ | 11      | 3.65    | 3.95     |
| $\text{N}_5$    | 70      | 23.25   | 23.61    |
| $\text{O}_4$    | 64      | 21.28   | —        |
|                 | 301     | 100.00. |          |

Ausser dem Dinitrosulfoharnstoffe ist es mir gelungen, das entsprechende Mononitrosstitutionsderivat darzustellen durch Erhitzen von Phenylsenöl und Nitranilin. Es werden äquivalente Mengen der beiden Körper zusammengeschmolzen und längere Zeit auf  $100^\circ$  erhitzt. Bei höheren Temperaturen verläuft die Reaction schneller, aber das erhaltene Product ist mehr durch harzartige Beimengungen verunreinigt. Nachdem die Reaction vollendet, wird der Körper durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt. Er krystallisirt schlecht, meistens in gelben Krusten, manchmal in kleinen Nadeln; sein Schmelzpunkt liegt bei  $145^\circ$ .

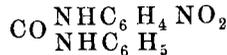
Die Analyse ergab folgende Zahlen, die mit der Formel



übereinstimmen.

|                 | Theorie. |         | Versuch. |
|-----------------|----------|---------|----------|
| C <sub>13</sub> | 156      | 57.14   | 56.80    |
| H <sub>11</sub> | 11       | 4.03    | 4.32     |
| N <sub>3</sub>  | 42       | 15.38   | 15.61    |
| S               | 32       | 11.72   | —        |
| O <sub>2</sub>  | 32       | 11.73   | —        |
|                 | 273      | 100.00. |          |

Dieser Körper, mit Bleioxyd entschweifelt, liefert ein in hellgelben Nadeln krystallisirtes, bei 187° schmelzendes Mononitrocarbanilid



Die Analyse ergab folgende Zahlen:

|                 | Theorie. |         | Versuch. |
|-----------------|----------|---------|----------|
| C <sub>13</sub> | 156      | 60.70   | 60.22    |
| H <sub>11</sub> | 11       | 4.28    | 4.68     |
| N <sub>3</sub>  | 42       | 16.34   | 16.66    |
| O <sub>3</sub>  | 48       | 18.68   | —        |
|                 | 257      | 100.00. |          |

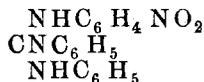
Ferner gab dieser Körper, in Gegenwart von Ammoniak entschweifelt, eine gelbe krystallinische Base vom Schmelzpunkt 131 bis

132°, die ein Mononitrodiphenylguanidin:  $\text{CNH} \begin{array}{l} \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \text{NHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2 \end{array}$  ist.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

|                 | Theorie. |         | Versuch. |
|-----------------|----------|---------|----------|
| C <sub>13</sub> | 156      | 60.93   | 60.76    |
| H <sub>12</sub> | 12       | 4.68    | 4.81     |
| N <sub>4</sub>  | 56       | 21.87   | —        |
| O <sub>2</sub>  | 32       | 12.52   | —        |
|                 | 256      | 100.00. |          |

Wird die Entschweifung in Gegenwart von Anilin vorgenommen, so bildet sich gleichfalls eine Base, ein Mononitrotriphenylguanidin:



Sie ist ebenfalls ein gelber krystallinischer Körper. Ihr salzsaures Salz giebt mit Platinchlorid einen hellgelben Niederschlag, der das Platindoppelsalz der Base ist, wie eine Platinbestimmung beweist. Die Formel  $(\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_2\text{HCl})_2\text{PtCl}_4$  verlangt:

|    | Theorie. | Versuch. |
|----|----------|----------|
| Pt | 18.34    | 18.27.   |

Es ist durch diese Reactionen der Beweis geliefert, dass die Nitrosubstitutionsderivate des Sulfocarbanilids, abgesehen von kleinen durch die Natur der Nitrogruppen bedingten Abweichungen, sich ganz so verhalten, wie das Sulfocarbanilid selbst. Es stehen natürlich zahlreiche Isomeriefälle in Aussicht, je nachdem man das eine oder das andere der beiden Nitraniline zum Ausgangspunkt wählt. Ich werde mich zunächst der Aufsuchung des Nitrophenylsenföls zuwenden, da dieses unstreitig das interessanteste Nitroderivat der ganzen Gruppe ist.

### 358. George A. Smyth: Ueber die Einwirkung von Schwefelsäure auf substituirte Aniline.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXIII.)

Vor etwa anderthalb Jahren habe ich der Gesellschaft eine vorläufige Mittheilung über die Bildung der Sulfosäure des Dimethylanilins<sup>1)</sup> gemacht; im Laufe dieses Sommers habe ich diese Arbeit wieder aufgenommen und meine Versuche auf das Monomethylanilin und die äthylirten Aniline ausgedehnt. Im Allgemeinen bilden dieselben gut charakterisirte Sulfosäuren, die Reaction geht jedoch in keinem Falle so glatt von Statten wie bei dem Anilin selbst und mit der Anzahl der ersetzten Wasserstoffatome sowie mit dem Kohlenstoffreichtum der ersetzenden Gruppen verlangsamt sich die Einwirkung der Schwefelsäure und erfolgt die Bildung der betreffenden Säuren schwieriger und unvollkommener.

#### Monosulfosäure des Dimethylanilins.

Ungefähr 30 gr. Dimethylanilin wurden im Oelbad mit etwas mehr als der äquivalenten Menge Schwefelsäure bei 180—190°, der Temperatur, bei welcher schweflige Säure anfängt sich zu entwickeln, andauernd erhitzt, bis eine Probe bei der Behandlung mit Natriumhydrat nur noch geringe Mengen der Base ausschied, ein Zeitpunkt der erst nach mehreren Stunden eintrat. Die erkaltete, fast schwarze, syrupartige Reactionsmasse wurde dann in kaltes Wasser gegossen und da sich weder sogleich noch nach längerem Stehen, selbst nicht nach starker Concentration, Krystalle absetzten, mit Bariumcarbonat behandelt. Mit Bleicarbonat lässt sich die freie Säure nicht ganz abstumpfen. Das Bariumsalz, von den gefärbten Nebenproducten durch zwei- oder dreimaliges Kochen mit Thierkohle gereinigt, und aus heisser, wässriger Lösung krystallisirt, stellt hellglänzende durchsichtige Krystallplatten dar, die in Wasser leicht, in Alkohol und Aether schwer löslich sind.

<sup>1)</sup> Diese Berichte Bd. VI, S. 344.